

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-313017

(P2003-313017A)

(43)公開日 平成15年11月6日 (2003.11.6)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 1 B 31/02

識別記号

1 0 1

F I

C 0 1 B 31/02

テーマコード(参考)

1 0 1 F 4 G 1 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L. (全 4 頁)

(21)出願番号

特願2002-117352(P2002-117352)

(22)出願日

平成14年4月19日 (2002.4.19)

(71)出願人 590000455

財団法人石油産業活性化センター  
東京都港区虎ノ門四丁目3番9号

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社  
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 杉本 道雄

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 武田 芳正

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74)代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法

(57)【要約】

【課題】機能性材料として有用なカーボンナノチューブ、特に単層カーボンナノチューブを、アーク放電法やレーザー光照射法に比べて、安価で多量かつ効率的・簡便に製造する方法を提供すること。

【解決手段】固体触媒、好ましくはゼオライトに鉄金属又は鉄金属含有物を高分散担持させた固体触媒上で、メタンを800～1300℃の温度で熱分解することにより、カーボンナノチューブを製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体触媒上でメタンを800～1300°Cの温度で熱分解することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 固体触媒が、ゼオライトに鉄金属又は鉄金属含有物を、高分散担持させたものである請求項1記載カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】 カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブである請求項1記載のカーボンナノチューブの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブの製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、機能性材料として有用なカーボンナノチューブ、特に単層カーボンナノチューブを、アーク放電法やレーザー光照射法に比べて、量産に適した触媒気相合成法により、効率よく製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、直径が数ナノメートルから数十ナノメートルの筒状炭素材料であるカーボンナノチューブは、例えば超高集積化が可能な分子素子、水素を始めとする各種ガスの吸蔵材料、電界放出ディスプレー（FED）用部材、樹脂成形品用添加材などの機能性材料として注目されている。このカーボンナノチューブは、1991年に飯島らによって、アーク放電法の陰極に堆積した炭素の塊の中に見出されたものであり、「ネイチャー（Nature）」、第354巻、第56～58ページ（1991年）]、それ以来積極的に研究が行われ、レーザー光照射法や熱分解による気相合成法など、各種の方法により合成されている。該カーボンナノチューブには、多層のものと単層のものとが存在し、特に単層カーボンナノチューブは、水素を始めとする各種ガスの吸蔵材料としての用途が期待されている。しかしながら、この単層カーボンナノチューブを、安価で多量かつ効率的・簡便に製造し得る技術は、これまで見出されていないのが実状である。

【0003】 例えば、単層カーボンナノチューブの製造方法としては、アーク放電法（特開平6-322616号公報）やレーザー光照射法（特開平10-273308号公報）などが開示されているが、これら的方法は、製造コストが高くつく上、量産が困難である。一方、触媒を用いた気相合成法としては、不飽和度が高く、反応性の高いアセチレンを原料として用いる方法（特開2000-86217号公報）、あるいは一酸化炭素を原料として用いる方法〔「ケミカル・フィジクス・レターズ（Chemical Physics Letters）」、第317巻、第497～503ページ（2000年）〕が知られているが、これらの原料は、安全性や有害性の面から問題がある。また、上記と同じ触媒を用

いた気相合成法として、ベンゼンなどの液状物質を原料に用いた方法（特開2000-86218号公報）が開示されているが、この場合、反応時に原料をなんらかの手段で気化せねばならず、製造工程が煩雑になるのを免れないという問題がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で機能性材料として有用なカーボンナノチューブ、特に単層カーボンナノチューブを、アーク放電法や10レーザー光照射法に比べて、安価で多量かつ効率的・簡便に製造し得る方法を提供することを目的とするものである

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、原料として、安価でかつ安全性や有害性の面で、より優位な飽和度の高いメタンを用い、固体触媒上で特定の温度にて熱分解することにより、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、（1）固体触媒上でメタンを800～1300°Cの温度で熱分解することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法、（2）固体触媒が、ゼオライトに鉄金属又は鉄金属含有物を高分散担持させたものである上記（1）のカーボンナノチューブの製造方法、及び（3）カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブである上記（1）のカーボンナノチューブの製造方法、を提供するものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明のカーボンナノチューブの30製造方法においては、原料としてメタンが用いられる。このメタンは飽和度が高いため、一般的に反応性に乏しいとされていたが、触媒を用いた気相合成法によるカーボンナノチューブの製造において、従来用いられているアセチレンや一酸化炭素に比べて、安価でかつ安全性や有害性の面で有利であるので、本発明における原料として使用する。本発明においては、原料ガスとして、上記メタンを、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス、あるいは水素により任意の割合で希釈混合したものを用いることができる。一方、固体触媒としては、担体40であるゼオライトに、鉄金属又は鉄金属含有物が高分散担持されたものを使用することができる。前記触媒において、ゼオライト担体への鉄金属又は鉄金属含有物の担持方法としては、特に制限はなく、様々な方法を用いることができるが、例えば鉄の無機塩又は鉄の有機塩をイオン交換させて担持させる方法などを、好ましく用いることができる。このようにして得られた触媒中の担持鉄金属量としては特に制限はないが、通常Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上である。また、上限については、鉄金属が高分散で担持されていればよく、特に制限はないが、鉄金属の分散担持性及び触

媒調製などの面から、一般的には、2質量%程度である。この触媒の形状については、特に制限はないが、通常粉末状の形態で用いられる。次に、反応方法の好ましい実施態様について説明する。まず、円筒状などの反応器に前記触媒をセットしたのち、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス、あるいは水素などを流通させながら、所定の温度まで反応器を加熱する。所定の温度に達したら、上記の流通ガスを原料ガスに切り替え、所定の流量となるように調整したのち、反応を開始する。

【0007】反応温度は、800～1300°Cの範囲で選定される。この温度が800°C未満ではメタンの熱分解が進行しないし、1300°Cを超えるとグラファイト質炭素の生成量が増大するため、目的物である単層カーボンナノチューブが効率よく得られない。したがって、好ましい反応温度は900～1200°Cの範囲である。ガス流量は、触媒1g当たり、好ましくは10～10000cm<sup>3</sup>/分、より好ましくは100～1000cm<sup>3</sup>/分である。この流量が10cm<sup>3</sup>/分未満では目的物である単層カーボンナノチューブを収率よく得ることができにくいし、10000cm<sup>3</sup>/分を超えると、目的物である単層カーボンナノチューブの生成及び成長に充分な触媒と原料ガスとの接触滞留時間を確保することができにくい。反応時間は、通常5～120分程度、好ましくは15～60分である。反応時間が5分未満では目的物である単層カーボンナノチューブの成長が充分に進行しないおそれがあり、120分を超えるとグラファイト質炭素の生成量が増大して、目的物である単層カーボンナノチューブが効率よく得られにくい。

【0008】反応終了後、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを流通させながら、室温まで冷却したのち、反応器内から触媒を取り出し、目的物である単層カーボンナノチューブを触媒から分離する。上記単層カーボンナノチューブの触媒からの分離の手段については特に制限はないが、例えばフッ化水素酸や塩酸、硝酸あるいは水酸化ナトリウム水溶液により触媒のみを溶解させ、分離する方法を用いることができる。これらの酸や水酸化ナトリウム水溶液に対して、単層カーボンナノチューブは化学的に極めて安定であるため、触媒との分離が可能である。このようにして、アセチレンや一酸化炭素よりも安全性や有害性の面で有利なメタンを原料とする熱分解法により、1～2nm程度の均一な直径を有する単層カーボンナノチューブを、量産性よく、かつ効率的・簡便に製造することができる。

【0009】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、この例によってなんら限定されるものではない。

#### 調製例1 触媒の調製

ゼオライト系担体として市販のUSY型ゼオライト（東ソー製、HSZ-330HUA）を用いた。このUSY

10

型ゼオライト20gに、硝酸鉄(III)・九水和物を用いて調製した0.025モル/リットル濃度の鉄水溶液500mLを加え、室温で1時間の攪拌を行った。その後、吸引ろ過し、脱イオン水で十分に洗浄した後、120°Cで2時間乾燥させ、さらに550°Cで6時間焼成した。このようにして、USY型ゼオライトに鉄金属を担持したものを得た。次に、この鉄金属担持USY型ゼオライト70質量%とバインダーとしてのアルミナ30質量%とからなる粉末状触媒を調製した。この触媒中の鉄金属含有量はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で2.2質量%であった。

10

#### 【0010】実施例1

反応器として、入口側にガス導入管、出口側にガス排出管が接続され、反応器全体を電気ヒーターで加熱でき、かつ循環水により冷却できる構造のアルミナ製円筒横型反応器を用いた。まず、アルミナ製円筒横型反応器内に、調製例1で得た粉末状触媒0.5gをアルミナ製皿の上に乗せてセットし、反応器内を真空排気後、窒素ガスの流通を開始した。反応器内に、窒素ガスを100cm<sup>3</sup>/分で流通させたまま、15°C/分の速度で昇温させ、800°Cまで達したのち、最終的に10°C/分の速度で、反応開始温度である1000°Cまで昇温させた。

20

【0011】1000°Cに到達後、直ちにメタン10体積%と窒素90体積%とからなる原料ガスに切り替え、温度を1000°Cに保持しながら、100cm<sup>3</sup>/分で30分間流通させて、反応を行った。反応終了後、再び流速100cm<sup>3</sup>/分の窒素ガスに切り替え、100°C/分の速度で室温まで冷却降温したのち、反応器内を大気開放させた状態で反応済み触媒を取り出した。次いで、この反応済み触媒をフッ化水素酸及び塩酸にて溶解させ、ろ別後、ろ紙上の残渣物を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、約1.6nmの均一な直径を有する単層カーボンナノチューブが生成していることを確認した。図1は、得られたカーボンナノチューブのTEM写真図である。

30

#### 【0012】比較例1

実施例1と同一の反応器内に、実施例1と同一の触媒をセットし、反応器内に窒素ガスを100cm<sup>3</sup>/分で流通させたまま、15°C/分の速度で昇温させ500°Cまで達したのち、最終的に10°C/分の速度で反応開始温度である700°Cまで昇温させた。700°Cに到達後、直ちに実施例1と同一の原料ガスに切り替え、温度を700°Cに保持しながら、100cm<sup>3</sup>/分で30分間流通させ反応を行った。反応終了後、実施例1と同一の手段で冷却、反応済みの触媒を取り出し、酸により触媒を溶解させ、ろ別したのち、そのろ過残渣物をTEMで観察したが、単層カーボンナノチューブの生成は確認されなかった。

40

#### 【0013】比較例2

実施例1と同一の反応器内に、実施例1と同一の触媒をセットし、反応器内に窒素ガスを100cm<sup>3</sup>/分で流

50

通させたまま、15°C/分の速度で昇温させ800°Cまで達したのち、最終的に10°C/分の速度で反応開始温度である1000°Cまで昇温させた。1000°Cに到達後、直ちにエタン10体積%と窒素90体積%とからなる原料ガスに切り替え、温度を1000°Cに保持しながら、100cm<sup>3</sup>/分で30分間流通させ反応を行った。反応終了後、実施例1と同一の手段で冷却、反応済みの触媒の取り出しを行い、水酸化ナトリウム水溶液及び塩酸により、反応済み触媒を溶解させ、ろ別したのち、そのろ過残渣物をTEMで観察したが、単層カーボンナノチューブの生成は確認できなかった。

## 【0014】

【発明の効果】本発明の方法によれば、機能性材料とし

て有用なカーボンナノチューブ、特に単層カーボンナノチューブを、アーク放電法やレーザー光照射法に比べて、安価で多量かつ効率的・簡便に製造することができる。また、この方法によれば、炭化水素の主成分としてメタンを含む天然ガスや各種石油精製装置オフガスを、そのまま原料として、利用可能である。本発明の方法で得られた単層カーボンナノチューブは、機能性材料として種々の用途、特に水素を始めとする各種のガス吸蔵材料としての利用が期待されている。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた単層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡（TEM）写真図である。

【図1】




---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G146 AA12 BA12 BC03 BC08 BC33A  
 BC33B BC34A BC34B BC44  
 BC46

PAT-NO: JP02003313017A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003313017 A  
TITLE: METHOD FOR PRODUCING CARBON NANOTUBE  
PUBN-DATE: November 6, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SUGIMOTO, MICHIO	N/A
TAKEDA, YOSHIMASA	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
PETROLEUM ENERGY CENTER	N/A
IDEIMITSU KOSAN CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2002117352

APPL-DATE: April 19, 2002

INT-CL (IPC): C01B031/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for more efficiently and easily producing carbon nanotubes useful as a functional material, particularly single layer carbon nanotubes in larger quantities at a lower cost as compared with an arc discharge method or a laser irradiation method.

SOLUTION: Methane is thermally decomposed at 800-1,300°C on a solid catalyst, preferably a solid catalyst obtained by highly dispersing and carrying metal iron or a metal iron-containing substance on a zeolite to produce the objective carbon nanotubes.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO